

УДК 667.633.2

## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ МЕЛАМИНОАЛКИДНОЙ И ЭПОКСИДНОЙ СМОЛ

Э.Т. КРУТЬКО<sup>+</sup>, Н.Р. ПРОКОПЧУК

УО «Белорусский государственный технологический университет», кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, ул. Свердлова, 13а, 220060, г. Минск, Беларусь.

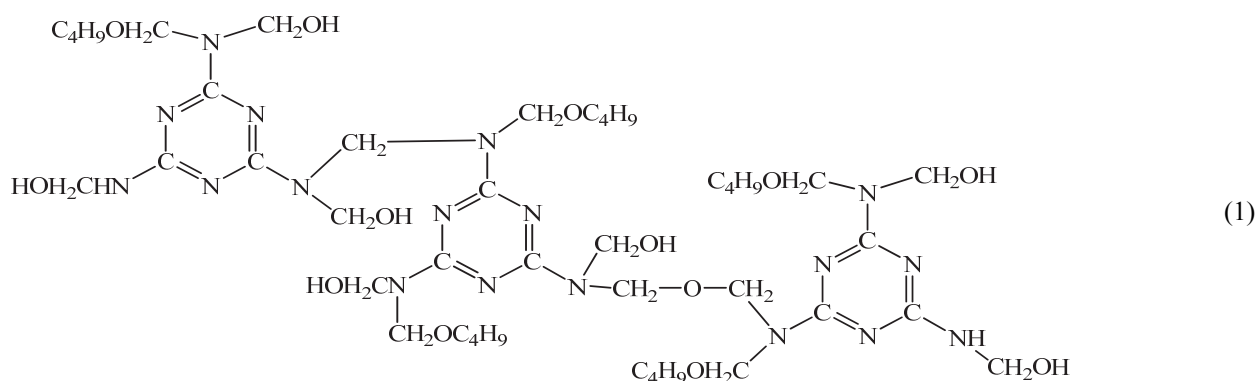
Приведены результаты химической модификации меламиноалкидной и эпоксидной смол – важнейших пленкообразователей в промышленных лакокрасочных материалах, применяемых для создания защитных от коррозии покрытий. Меламиноалкидный лак МЛ-0136 модифицировали имидосодержащими олигомерами. За счет взаимодействия функциональных групп пленкообразователя и модификаторов получили покрытия с более совершенной пространственной сетчатой структурой и улучшенным комплексом эксплуатационных свойств: повышенной твердостью более чем в 2 раза, прочностью при ударе в 1,5–2,0 раза; увеличением адгезии с 1 до 0 баллов по методу решетчатых надрезов. Создание грунтовочного подслоя из имидосодержащего олигомера ингибировало подпленочную коррозию, повышая защитное действие покрытия почти в три раза. Защитные покрытия на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, модифицированной алифатическим полиизоцианатом 2К100, отвержденные полиэтиленполиамином, отличаются уменьшенной хрупкостью, максимально возможной прочностью при изгибе, большей в 1,5–1,7 раза прочностью при ударе, повышенными термо- и химстойкостью, пониженным водопоглощением. Такое улучшение свойств покрытий объясняется образованием более густой, но эластичной пространственной сетки за счет введения в нее гибких уретановых звеньев, облегчающих релаксационные процессы и диссипацию подводимой механической энергии.

**Ключевые слова:** меламиноалкидные смолы, имидосодержащие олигомеры, эпоксидиановые смолы, полиизоцианаты, подпленочная коррозия, адгезионная прочность, прочность при ударе, прочность при изгибе, водопоглощение, термо- и химическая стойкость.

### Введение

Меламиноалкидные смолы нашли широкое применение в качестве пленкообразователя в лакокрасочных материалах, пригодных для создания за-

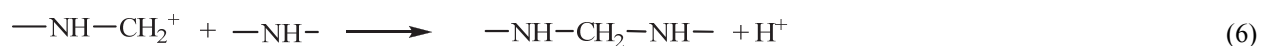
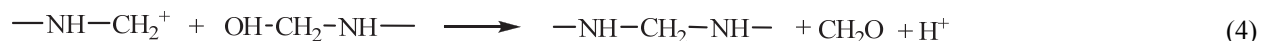
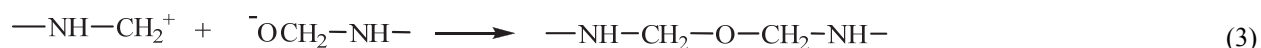
щитных покрытий различного назначения. На схеме (1) представлено строение малобутанолизированной высокореакционноспособной меламиноформальдегидной смолы (МФС):



<sup>+</sup> Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: ela\_krutko@mail.ru.

Степень гомоконденсации меламинаформальдегидного олигомера (МФО) зависит от его реакционной способности, наличия катализаторов, а также от температуры. Реакции самоотверждения олигомера увеличивают твердость и стойкость пленок к

действию растворителей, однако приводят к снижению ударной прочности покрытий и адгезии [1]. На схемах (2)–(6) представлены основные реакции, протекающие при самоотверждении меламинаформальдегидного олигомера (МФО) [2]:



МФС отверждаются не только за счет реакций гомоконденсации, но и в результате взаимодействия с другими полимерами (гетероконденсация), которые содержат гидроксильные, карбоксильные и амидные группы. Поэтому при получении ЛКМ их используют в сочетании с алкидными смолами, ненасыщенными полиэфирами, полиакрилатами [1]. Возможно также протекание окислительной полимеризации в системе меламиналкидной смолы (МЛ) за счет ненасыщенных связей в алкидных олигомерах, содержащих остатки ненасыщенных жирных кислот или растительных масел, что приводит к росту, раз-

ветвлению цепи и увеличению плотности молекулярной сетки а, соответственно, твердости и жесткости покрытий [3]. Взаимоотверждению (гетероконденсации) смол в меламиналкидных композициях (МЛ) способствует использование пленкообразователей с высоким гидроксильным числом. При этом желательно применение МФО со средней реакционной способностью. В сочетании с алкидами МФС при горячей сушке отверждаются также за счет взаимодействия гидроксильных и карбоксильных групп алкидной смолы с метилольными или метилолэфирными группами МФО по схемам (7)–(9) [1]:



Однако эти покрытия имеют недостатки: относительно высокую хрупкость, низкую твердость, недостаточную стойкость к действию воды, растворов кислот и щелочей. Наиболее эффективным и доступным способом улучшения комплекса эксплуатационных свойств лакокрасочных покрытий является введение в состав промышленно производимых полимерных пленкообразователей небольших количеств модифицирующих агентов [4–6].

**Цель работы** – синтез модифицированных пленкообразующих олигомерных меламиналкидных и эпоксидных композиций для создания защитных покрытий на их основе с регулируемыми эксплуатационными свойствами.

## Материалы и методы исследования

### Синтез N,N'-бис-маленимидов (БМИ)

Синтез БМИ осуществляли двухстадийным способом. Первую стадию реакции – получение бис-амидокислоты – проводили при 20 °С путем постепенного прибавления к раствору диамина в минимальном количестве диметилформамида (ДМФА) стехиометрического количества малеинового ангидрида при перемешивании в течение 2 ч.

Вторую стадию – имидизацию – осуществляли нагреванием при 70–90 °С бисамидокислоты с имидизирующей смесью, состоящей из уксусного ангидрида и ацетата натрия в соотношении 2,5:0,5 моль на моль бис-амидокислоты. Химическое превращение описывается схемой (10):

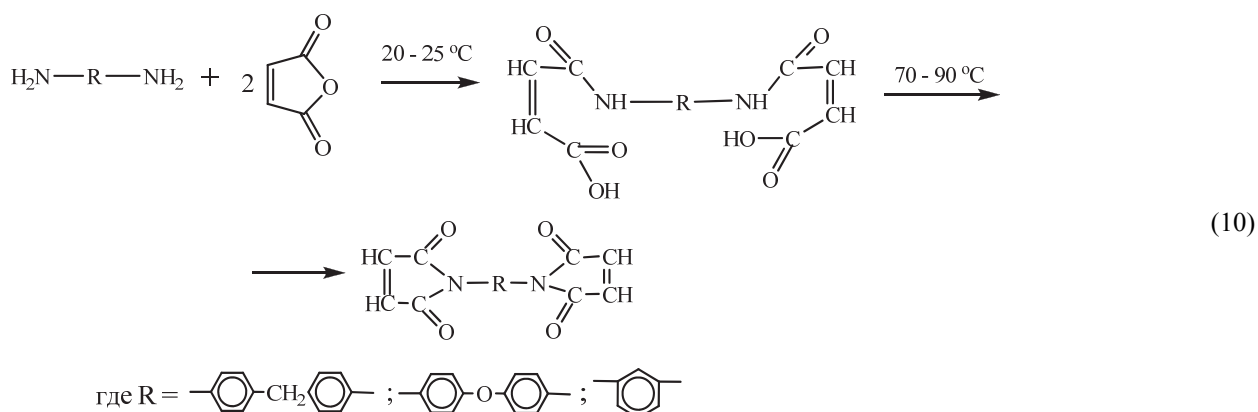


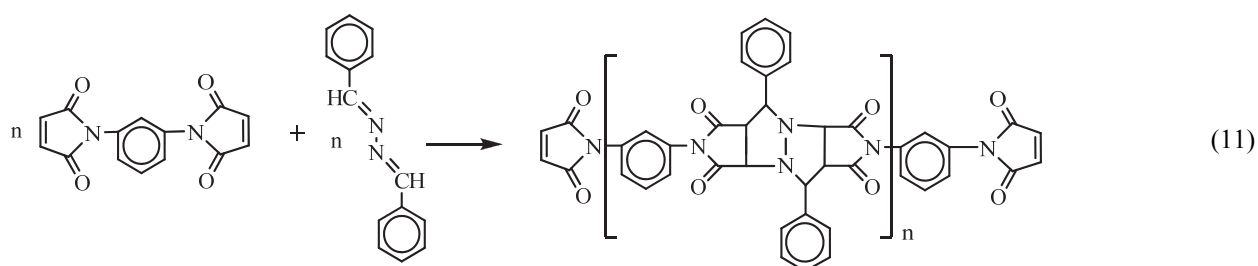
Таблица 1 – Температура плавления БМИ

Название БМИ	Температура плавления, °С	
	найденная экспериментально	по литературным данным
N,N'-дифенилметан-бис-малеинимид	156	156–157
N,N'-дифенилоксид-бис-малеинимид	183	182–184
N,N'-м-фенилен-бис-малеинимид	203	203–204

По окончании имидизации (~ 2,5 ч) БМИ выделяли и перекристаллизовывали из смеси этилового и н-пропилового спиртов, взятых в соотношении 1:1. Выход БМИ составлял 50–60%. Температуры плавления синтезированных БМИ, приведены в табл. 1.

#### Синтез олигоимида на основе м-фенилен-бисмалеинимида и бензальазина (ОИ)

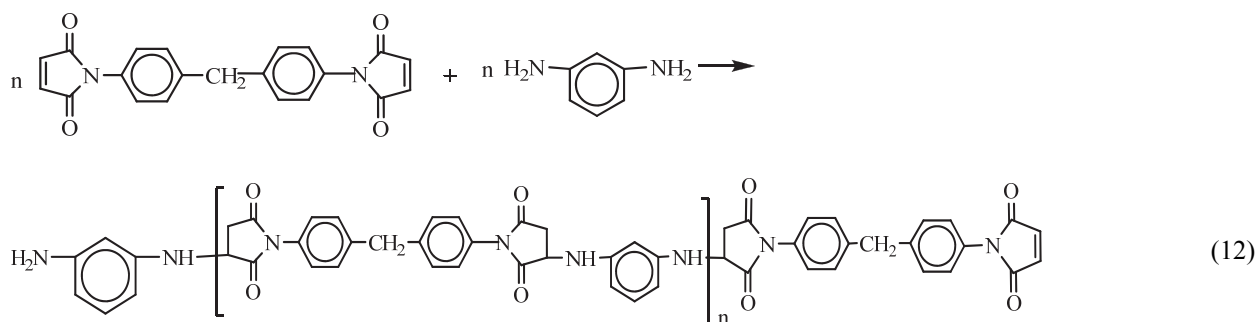
Синтез растворимого гетероциклического олигоимида (ОИ) осуществляли по реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения взаимодействием м-фенилен-бисмалеинимида с бензальaziном по реакции (11):



В реакторе, снабженном мешалкой, растворяли 0,1 моль БМИ в 10 мл м-крезола при нагревании до 125–130 °С и прибавляли 0,1 моль бензальазина. Реакционную смесь перемешивали в токе азота в течение 2,5–3,0 ч. Выделение и очистку ОИ производили путем осаждения образовавшегося раствора в ацетон с последующей сушкой осадка на воздухе в течение 30–40 ч. Характеристическая вязкость синтезированного олигомера составляла 0,62–0,70 дл/г при 20 °С.

#### Синтез полималеимидамина (ПМИА)

Синтез линейного ПМИА осуществляли взаимодействием эквимольных количеств N,N'-дифенилметан-бис-малеинимида с м-фенилендиаминном по реакции нуклеофильного полиприсоединения аминогруппы диамина к активной двойной связи имидного цикла бис-малеинимида по схеме (12):

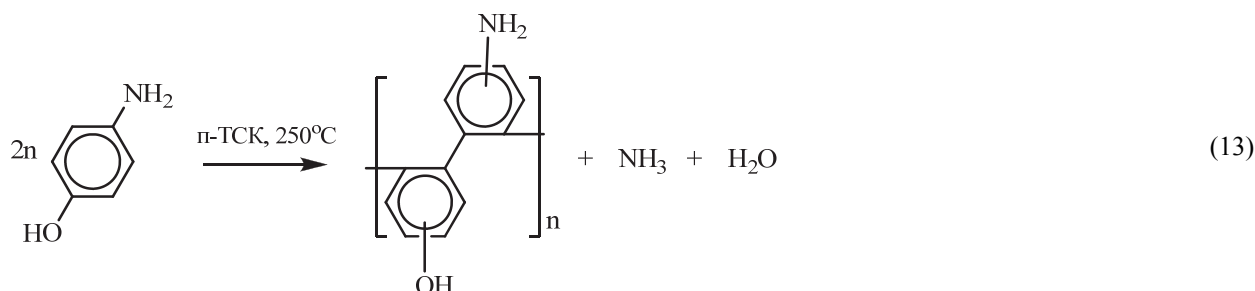


Реакцию проводили в растворе м-крезола при температуре 100–110 °С в течение 24 ч. В качестве катализатора полиприсоединения ароматического диамина к бис-малеинимиду использовали уксусную кислоту. Олигомер выделяли из реакционной среды осаждением в ацетон, экстрагировали этиловым спиртом в аппарате Сокслета в течение 8 ч и сушили в вакууме при 50 °С до постоянной массы. Характеристическая вязкость раствора полученного олигомера при 20 °С со-

ставляла 0,26 дл/г.

### Синтез олигомалеинидогидроксифенилена (ОМИГФ)

Синтез ОМИГФ осуществляли трехстадийным способом. На первой стадии синтезировали олигоаминооксифенилен из п-аминофенола в присутствии каталитических количеств п-толуолсульфокислоты (п-ТСК) по схеме (13):

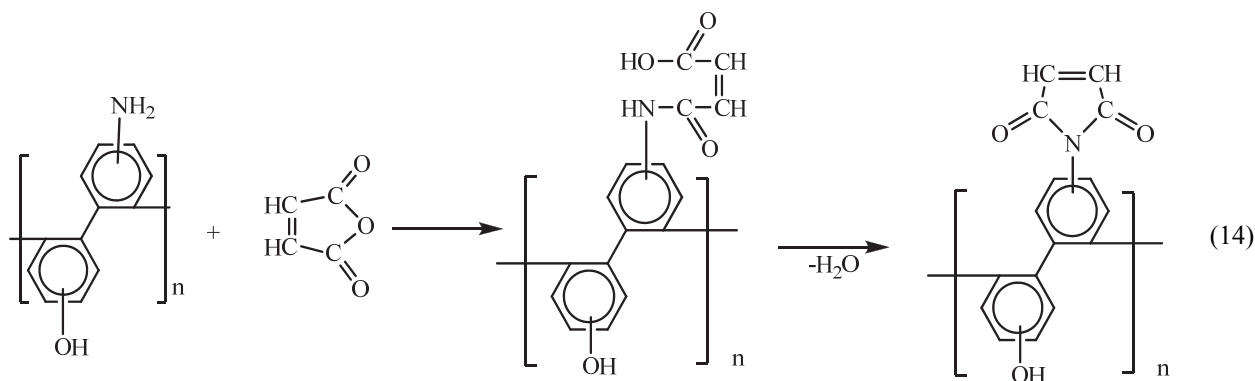


В колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, загружали п-аминофенол и 7 мас.% п-толуолсульфокислоты. Реакцию проводили в расплаве при 250 °С в течение 6 ч в среде азота.

Продукт выделяли из реакционной массы экстракцией ДМФА с последующим переосаждением в диэтиловый эфир, промывали 10%-ным водным раствором аммиака и дистиллированной водой для окончательного удаления непрореагировавшего мо-

номера. Отмытый олигомер сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60 °С до постоянной массы. Полученное соединение представляет собой порошкообразный продукт черного цвета. Выход 70–80%.

Далее осуществляли взаимодействие олигоаминооксифенилена с малеиновым ангидридом с последующей химической имидизацией, образовавшейся олигоамидокислоты по схеме (14):



Олигоаминооксифенилен растворяли в ДМФА до получения 10%-ного раствора. Затем в колбу при перемешивании и охлаждении на водяной бане прибавляли малеиновый ангидрид. Реакцию проводили в течение 2 ч. К образовавшемуся раствору приливали имидизирующую смесь, состоящую из уксусного ангидрида (70 мас.%), ацетата цинка (20 мас.%) и бензимидазола (10 мас.%). Продолжительность имидизации при комнатной температуре 10–12 ч. По завершении имидизации реакционную смесь осаждали в дистиллированной воде и многократно промывали, затем отфильтровывали и сушили в вакууме при температуре 100 °С.

### Методы получения и испытания лаков и лаковых покрытий

#### Определение массовой доли летучих и нелетучих веществ жидких лакокрасочных материалов (ЛКМ)

Определение массовой доли летучих и нелетучих веществ в ЛКМ проводили в соответствии с ГОСТ 17537-72. Метод заключается в нагревании пробы лакокрасочного материала при определенной температуре в течение заданного промежутка времени до достижения постоянной массы. Для проведения испытания применяли сушильный шкаф с терморегулятором, обеспечивающим под-

держание требуемой температуры нагрева с погрешностью не более 2 °С. Масса проб меламиноалкидного и эпоксидного лаков составляла  $2 \pm 0,01$  г, нагревание до постоянной массы проводили при  $140 \pm 2$  °С. Массовую долю летучих и ( $X$ ) и нелетучих ( $X_1$ ) веществ в процентах вычисляли по формулам (1) и (2):

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$X_1 = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $m_1$  – масса испытуемого материала до нагревания, г;  $m_2$  – масса испытуемого материала после нагревания, г.

За результат испытания принимали среднее арифметическое значение результатов трех проведенных параллельных определений, расхождение между которыми не превышало 1%.

#### Определение кислотных чисел меламиноалкидных олигомеров

Определение кислотных чисел меламиноалкидных олигомеров, использованных при разработке имидосодержащих композиционных материалов, проводили для оценки их функциональности (количества карбоксильных групп). В три сухие чистые колбы помещали навески меламиноалкида по 0,2–1,0 г, взвешивая их с точностью до 0,0001 г. Приливали по 5 мл ацетона, растворяли навески, добавляли 3–4 капли индикатора (0,1%-ный спиртовой раствор тимолового синего) и титровали 0,1 н водным раствором гидроксида натрия. Окончание титрования определяли по изменению окраски раствора от желтой в кислой среде до голубой в щелочной. Параллельно проводили титрование 5 мл ацетона без навески (холостой опыт). Кислотное число (К.ч.) рассчитывали по формуле (3):

$$\text{К.ч.} = (a - b) \cdot 4,0 \text{ К/г}, \quad (3)$$

где  $a$  – объем 0,1 н раствора NaOH, пошедшего на титрование анализируемого вещества, см<sup>3</sup>;  $b$  – объем 0,1 н раствора NaOH, пошедшего на титрование холостой пробы, см<sup>3</sup>; 4,0 – число мг NaOH в 1 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора;  $K$  – поправочный коэффициент на 0,1 н раствор NaOH;  $g$  – навеска анализируемой пробы, г.

За результат испытания принимали среднее арифметическое трех параллельных определений, расхождения между которыми не превышали  $\pm 3\%$  от полученной величины.

Пересчет от величины кислотного числа в мг NaOH/г в величину кислотного числа в мг КОН/г осуществляли по переходной формуле (4):

$$\text{К.ч. (мг КОН/г)} = \text{К.ч. (мг NaOH/г)} \cdot 5,6/4,0 \quad (4)$$

#### Получение модифицированных олигоимидами меламиноалкидных композиций, формирование покрытий, их отверждение и измерение толщин покрытий

Пленкообразующие композиции готовили путем введения расчетных количеств модификаторов в виде 10%-ных растворов в ДМФА в меламиноалкидную смолы и перемешивания композиций до полной их гомогенизации.

Подготовку пластин для нанесения лакокрасочных покрытий проводили по ГОСТ 8832-76. Относительную твердость покрытий определяли на стеклянных подложках размером (90×120) мм и толщиной 25–35 мкм. Эластичность покрытия при изгибе определяли на пластинах из черной жести. Прочность при ударе, адгезию и стойкость к статическому воздействию жидкостей определяли на пластинках из стали марок 08 кп или 08 пс размером (70×150) мм и толщиной 0,8–1,0 мм. Все пластины предварительно очищали и обезжиривали ацетоном с помощью мягкой ветоши, стальные – зашкуривали шлифовальной бумагой с размером зерна 4 или 5 и снова очищали органическим растворителем. Стеклянные пластины очищали органическими растворителями с помощью ветоши и прокаливали в термощкафу при 120 °С.

Образцы покрытий из полученных композиций изготавливали нанесением слоя модифицированного алкидного или меламиноалкидного лака методом полива или с помощью фильеры непосредственно на металлические подложки.

Высыхание лаковых материалов проводили до степени 3 при заданных условиях сушки, которые для меламиноалкидных композиций составляют 30 мин при 130 °С.

Перед всеми испытаниями образцы выдерживали при температуре  $(20 \pm 2)$  °С в течение 24 ч.

Толщину покрытия на жестяных и стальных пластинах измеряли портативным цифровым электромагнитным толщиномером «Константа-К5» (АО «Константа», РФ). На стеклянных пластинах толщину покрытия определяли измерением толщины пластины с покрытием микрометром МР-25 с погрешностью  $\pm 3$  мкм, отделением части покрытия от стекла и измерением толщины пластины в этом же месте без покрытия. За результат измерения принимали среднее арифметическое из 5–6 определений.

#### Получение модифицированных полиизоцианатом эпоксидных композиций, формирование покрытий, их отверждение

Пленкообразующие эпоксидные композиции получали путем введения в эпоксидиановую смолу ЭД-20 с отвердителем полиэтиленполиамином (ПЭПА) модификатора с последующим перемешиванием компонентов смеси до получения однородной массы. Из полученных лаковых растворов отливали пленки на металлические (медные, стальные) и стеклянные подложки. Покрытия наносили также

методом пневматического распыления. Отверждение покрытий осуществляли как без подвода тепла, так и в течение 2-х ч при 100 °С. Пластины со сформированными покрытиями, перед испытаниями выдерживали в течение 7 суток при температуре 20–26 °С.

### Определение твердости лаковых покрытий

Определение твердости покрытий осуществляли на маятниковом приборе типа ТМЛ с использованием маятника типа А, имеющего следующие характеристики: масса маятника –  $200,0 \pm 0,2$  г; угол отклонения – от 6 град.; время затухания колебаний на контрольной пластине («стеклянное число») –  $214 \pm 3$  колебаний. Измерения выполняли не менее чем в трех участках пластины и вычисляли среднее арифметическое значение числа колебаний маятника. Отклонение значений единичных измерений от среднеарифметического не превышало 3% (ГОСТ 5233-67).

Для вычисления относительной твердости лакокрасочного покрытия определяли отношение числа колебаний маятника на испытуемом образце к числу колебаний маятника на стеклянной контрольной пластине, аналогичной той, на которую было нанесено лакокрасочное покрытие.

Результатом определений являлась твердость покрытия в относительных единицах, которую рассчитывали по формуле (5):

$$K = \frac{n_1}{n}, \quad (5)$$

где  $K$  – относительная твердость покрытия;  $n$  – число колебаний маятника на контрольной пластине;  $n_1$  – число колебаний маятника на испытуемом образце.

### Определение прочности лаковых покрытий при ударе

Определения прочности адгезированных пленок при ударе проводили в соответствии с ГОСТ 4765-73. Метод основан на мгновенной деформации металлической пластины с лакокрасочным покрытием при свободном падении груза на образец и реализуется с помощью прибора «Удар-Тестер», который предназначен для контроля ударной прочности полимерных, порошковых и лакокрасочных покрытий.

В соответствии со стандартом масса ударника в сборе составляет 1 кг, диаметр шарика – 8 мм, диаметр ответной шайбы – 15 мм, максимальная высота нанесения удара – 1000 мм.

Испытания начинали с небольшой высоты нанесения удара, постепенно увеличивая высоту нанесения удара до тех пор, пока не произойдет разрушения покрытия. Нарушениями покрытия при ударе считаются: разрывы, трещины, отслоение. Расстояние между точками на поверхности пласти-

ны, по которым наносится удар, составляло не менее 40 мм. Для каждой высоты измерение повторяли не менее 3 раз. Прочность покрытия при ударе выражали числовым значением максимальной высоты в см, при падении с которой груз массой 1 кг не наносит механических повреждений покрытию испытуемого образца. За результат измерений принимали значение максимальной высоты, при которой получали три положительных результата испытания.

### Определение эластичности лаковых покрытий при изгибе

Определение эластичности лаковых покрытий при изгибе проводили в соответствии с ГОСТ 6806-73 с помощью прибора, состоящего из стойки с креплением и набора цилиндров различного диаметра. Метод заключается в определении минимального диаметра металлического цилиндрического стержня, изгибание на котором окрашенной металлической пластины не вызывает механического разрушения или отслаивания однослойной или многослойной лакокрасочной пленки.

При измерении образец с испытываемым покрытием медленно изгибали вокруг испытательных цилиндров, начиная с больших диаметров, на угол 180°. На одном из диаметров цилиндров покрытие трескается, рвется или отслаивается. За результат испытания принимали минимальный диаметр стержня в миллиметрах, при изгибании образца на котором испытуемое покрытие остается неповрежденным. Оценку эластичности пленки при изгибе на металлическом стержне производили после испытания не менее трех пластинок на одном и том же стержне.

### Определение адгезии лакокрасочных покрытий

Сущность метода по определению адгезии лаковых покрытий к металлическим поверхностям заключается в нанесении на готовое лаковое покрытие решетчатых надрезов и визуальной оценке состояния покрытия по шестибальной системе. Измерения проводятся с помощью острого ножа и липкой ленты типа «Скотч». Метод позволяет оценить адгезию покрытия при прорезании его насквозь до подложки, а также устойчивость к расслаиванию многослойных покрытий.

Испытания проводили на двух образцах и не менее чем на трех участках поверхности каждого образца. На каждом испытуемом участке поверхности образца на расстоянии от края не менее 10 мм делали не менее 6 параллельных надрезов до металла длиной не менее 20 мм и на расстоянии 1 мм друг от друга. Режущий инструмент держали перпендикулярно поверхности образца. Скорость резания – 20–40 мм/с. Аналогично повторяли надрез под углом 90° к первому надрезу так, чтобы образовался решетчатый рисунок. Поверхность очищали мягкой щеткой вдоль обеих диагоналей решетчатого рисунка.

ка и приклеивали липкую ленту типа «Скотч» на решетку надразов, исключая появление воздушных пузырьков. Через 5 мин ленту отрывали за свободный конец и оценивали результаты по показателям, описанным в табл. 2.

За результат испытания принимали значение адгезии в баллах, соответствующее большинству совпадающих значений, определенных на всех испытуемых участках поверхности двух образцов; при этом расхождение между значениями не превышало 1 балл.

### **Определение стойкости покрытий к статическому воздействию воды**

Определение стойкости лакокрасочного покрытия к статическому воздействию воды проводили по ГОСТ 9.403-80, при этом использовали пластины с покрытием, нанесенным с двух сторон, а также с защищенными краями. Сущность метода заключается в определении внешнего вида и защитных свойств покрытий под воздействием жидкостей в течение заданного времени. В качестве среды использовали воду. Пластины с покрытием после испытания выдерживали на воздухе при 20 °С в течение 24 ч и проводили осмотр внешнего вида пленки невооруженным глазом. Покрытие должно быть без изменений.

### **Электронно-микроскопическое исследование структуры модифицированных меламиноалкидных покрытий**

Исследование структуры поверхности модифицированных меламиноалкидных покрытий, сформированных непосредственно на металлической пластине и на олигомерном подслое из ОМИГФ, проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610V. Снимки сделаны как со стороны металлической подложки, так и с внешней стороны покрытия после выдержки образцов в водной среде при 20 °С в течение 20 сут.

### **Оценка совместимости полимеров**

Для предварительной оценки совместимости полимеров друг с другом и с модификаторами используют параметр растворимости Гильдебранда ( $\delta$ ). В настоящей работе прогнозирование совместимости путем расчета параметра растворимости Гильдебранда проводили для различных комбинаций используемых олигомерных модификаторов (ОАК, ПМИА, ОИ, ОМИГФ) и МФО.

Параметр растворимости  $\delta$  рассчитывали по соответствующей методике, его размерность в системе СИ (Дж/м<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>. Квадрат параметра растворимости представляет собой плотность энергии когезии.

Расчет проводили с использованием табулированных значений энергии когезии и Ван-дер-ваальсовых объемов атомов каждого типа. Для полимерных соединений оценка  $\delta$  проводится в расчете на

повторяющееся звено макромолекулы. Для оценки совместимости пленкообразователей и модификаторов сравнивают их параметры растворимости. При малой разнице этих величин смесь полимеров должна образовывать устойчивый раствор. Чем ближе рассчитанные значения параметра  $\delta$  для компонентов композиций, тем выше степень их совместимости между собой.

Близость значений параметров растворимости для различных полимеров свидетельствует об их термодинамической совместимости.

В качестве объектов исследований использовали промышленно производимый меламиноалкидный лак марки МЛ-0136 (ТУ 6-10-1392-78), который представляет собой раствор глицеринового полиэфира фталевой кислоты, модифицированного касторовым маслом, с добавлением высокобутанолизированной МФС К421-02, также эпоксидную смолу марки ЭД-20 со средней молекулярной массой 390–430, содержанием гидроксильных групп не более 1,7 мас. %.

В качестве модифицирующих агентов меламиноалкидной смолы использовали синтезированные нами имидосодержащие олигомеры. В качестве модификатора эпоксидной смолы был выбран промышленно производимый алифатический полиизоцианат марки 2К100. В качестве отвердителя использовали полиэтиленполиамин (ТУ 6-02-594-85).

### **Результаты работы и их обсуждение**

Выбор объектов исследования обусловлен наличием в их молекулярных структурах реакционноспособных групп: концевых аминных, гидроксильных, карбоксильных, гидроксиметиловых, маленимидных концевых и боковых, а также объемной структуры макромолекул модификаторов.

Имидосодержащие олигомеры хорошо растворимы в полярных апротонных растворителях и имеют высокую термостойкость (свыше 300 °С).

Рассчитанные параметры растворимости Гильдебранда пленкообразователя и модификаторов близки: 21–23 (Дж/м<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup> соответственно, что свидетельствует об их термодинамической совместимости.

Экспериментально установлено, что меламиноалкидная смола совмещается с растворами олигомерных модификаторов, композиции не расслаиваются при продолжительном хранении, из них хорошо формируются пленки.

Основные свойства имидосодержащих меламиноалкидных лаковых покрытий, модифицированных ПМИА, ОИ и ОМИГФ, представлены в табл. 2, где видно, что твердость всех образцов покрытий из лака МЛ-0136, модифицированного указанными олигомерами, увеличивается примерно в 2 раза по сравнению с покрытием из немодифицированного лака. Прочность при ударе также возрастает примерно в 2 раза. Введение имидосодержащих модификаторов в определенной концентрации обеспечило достижение максимального балла по адгезии.



Метод по определению эластичности покрытий при изгибе не позволил зафиксировать разницы между модифицированными и немодифицированными образцами – все образцы лаковых покрытий характе-

ризуются высокой эластичностью – покрытия не растрескиваются и не отслаиваются от подложек при перегибе их через стержень  $\varnothing$  1 мм.

Таблица 2 – Основные свойства немодифицированных и модифицированных олигомерными имидосодержащими модификаторами меламиноалкидных покрытий, отвержденных при 130 °С в течение 30 мин

Состав композиции	Твердость пленки, отн.ед.	Прочность при ударе, кг·см	Адгезия к стали, балл	Эластичность, мм	Стойкость к статическому воздействию воды, сут
немодифицированный лак МЛ-0136	0,31	40	1	1	7
МЛ-0136 + 0,5% ПМИА	0,38	50	1	1	–
МЛ-0136 + 1% ПМИА	0,40	55	1	1	–
МЛ-0136 + 2% ПМИА	0,45	60	1	1	–
МЛ-0136 + 3% ПМИА	0,48	60	0	1	10
МЛ-0136 + 5% ПМИА	0,50	65	0	1	–
МЛ-0136 + 0,5% ОИ	0,38	60	1	1	–
МЛ-0136 + 1% ОИ	0,40	65	0	1	–
МЛ-0136 + 2% ОИ	0,45	70	0	1	–
МЛ-0136 + 3% ОИ	0,48	70	0	1	–
МЛ-0136 + 5% ОИ	0,52	85	0	1	–
МЛ-0136 + 0,1% ОМИГФ	0,59	50	0	1	13
МЛ-0136 + 0,3% ОМИГФ	0,62	50	0	1	15
МЛ-0136 + 0,5% ОМИГФ	0,65	55	0	1	17
МЛ-0136 + 0,7% ОМИГФ	0,67	55	0	1	20
МЛ-0136 + 1,0% ОМИГФ	0,68	60	0	1	23

На рис. 1 представлены экспериментальные данные, полученные при изучении кинетики отверждения покрытий, сформированных из немодифицированной смолы и из композиций путем измерения их относительной твердости в процессе отверждения при температуре 130 °С.

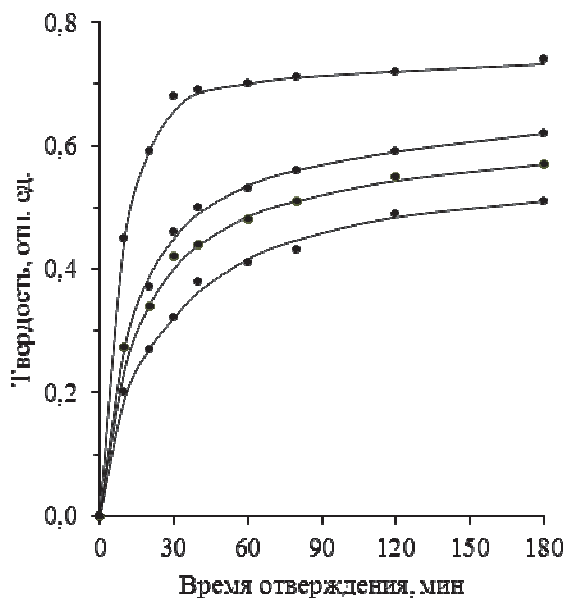


Рисунок 1 – Кинетика отверждения лака МЛ-0136, модифицированного имидосодержащими олигомерами. 1 – покрытие из смолы МЛ-0136 без модификатора; 2 – с ПМИА (3 мас.%); 3 – с ОИ-1 (3 мас.%); 4 – ОМИГФ (1 мас.%)

Как видно из рис. 1, твердость покрытий для модифицированных образцов при одинаковом времени отверждения существенно выше по сравнению с немодифицированным. Полученные данные свидетельствуют о том, что скорость отверждения

немодифицированного лака МЛ-0136 значительно ниже, чем у образцов, модифицированных всеми предложенными олигомерами. Причем относительная твердость покрытия возрастает в ряду: МЛ-0136 < МЛ-0136 + ПМИА < МЛ-0136 + ОИ-1 < МЛ-0136 + ОМИГФ.

Таким образом, выше изложенные результаты показывают, что введение модифицирующих имидосодержащих олигомеров в меламиноалкидную смолу позволяет добиться существенного увеличения твердости модифицированных покрытий, что связано с тем, что непредельная связь в малеинимидных концевых группах модификаторов, являясь электронодефицитной, благодаря соседству с карбонильными группами может легко раскрываться при повышенной температуре, взаимодействуя с группами  $>NH$  и  $-NH_2$  меламиноформальдегидного олигомера (МФО) с образованием пространственной полимерной структуры [1]. Косвенно это предположение подтверждается и тем, что твердость покрытий, модифицированных ОМИГФ, имеющим реакционноспособные двойные связи в каждом элементарном звене, в отличие от других олигомеров, у которых эти фрагменты содержатся только в концевых группах, выше по сравнению с покрытиями, модифицированными ОИ и ПМИА.

ИК-спектры образцов немодифицированного меламиноалкидного лака и лака, модифицированного 5 мас.% ОИ, неотвержденные и отвержденные при 130 °С в течение 30 мин, свидетельствуют об участии двойных малеинимидных связей олигомеров в процессе отверждения композиций. В спектрах меламиноалкидной смолы, модифицированной ОИ, присутствуют полосы поглощения в области 1080, 1030, 1495  $cm^{-1}$  (плоскостные деформационные и валентные колебания монозамещенного аромати-



ческого кольца),  $1186\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания связи C–N),  $1380\text{ см}^{-1}$  (колебания связи C–N в пятичленных имидных циклах) и  $1605\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связи N–N). Появление этих пиков в спектре обусловлено наличием связей, имеющих в ОИ, а также формирующихся в ходе отверждения меламиноалкидной смолы с участием ОИ. Важно, что пик в области частот  $1660\text{ см}^{-1}$ , характерный для сопряженных двойных связей, в отвержденной композиции отсутствует, что указывает на их полное расходование в ходе отверждения предложенной композиции.

С целью установления влияния ОМИГФ, использованного в качестве модификатора меламиноалкидного лака, на структуру покрытия было проведено электронно-микроскопическое исследование поверхности модифицированных и немодифицированных меламиноалкидных лаковых покрытий (рис. 2). Для получения информации о влиянии на структуру покрытия подслоя, формируемого из ОМИГФ на металлической пластине, и подтверждения его ингибирующего действия на процесс коррозии были сделаны снимки покрытий, сформированных непосредственно на металлической пластине и на олигомерном подслое со стороны металлической

подложки после выдержки образцов в водной среде при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 20 сут. Электронно-микроскопические снимки (увеличение в 1000 раз) показывают, что поверхность модифицированной ОМИГФ пленки (рис. 2, в), снятая с внешней стороны, является более ровной и гладкой по сравнению с покрытиями из немодифицированного меламиноалкидного лака (рис. 2, а). На микрофотографиях, снятых с внутренней поверхности пленок, четко видны кристаллы неорганической природы, вросшие в поверхность покрытия. Это, по всей видимости, продукты коррозии – оксиды и гидроксиды железа. Видно, что поверхность меламиноалкидной пленки, которая была получена нанесением модифицированной композиции на олигомерный подслоя, заполнена кристаллами неравномерно, имеются участки чистого покрытия (рис. 2, з). При этом размер кристаллов достигает 6–9 мкм. В случае же нанесения немодифицированного меламиноалкидного покрытия непосредственно на металлическую пластину видны кристаллы другой формы, плотно покрывающие поверхность пленки (рис. 2, б). При таком способе формирования покрытия увеличивается и средний размер кристаллов, достигая 15–20 мкм при одинаковом времени воздействия

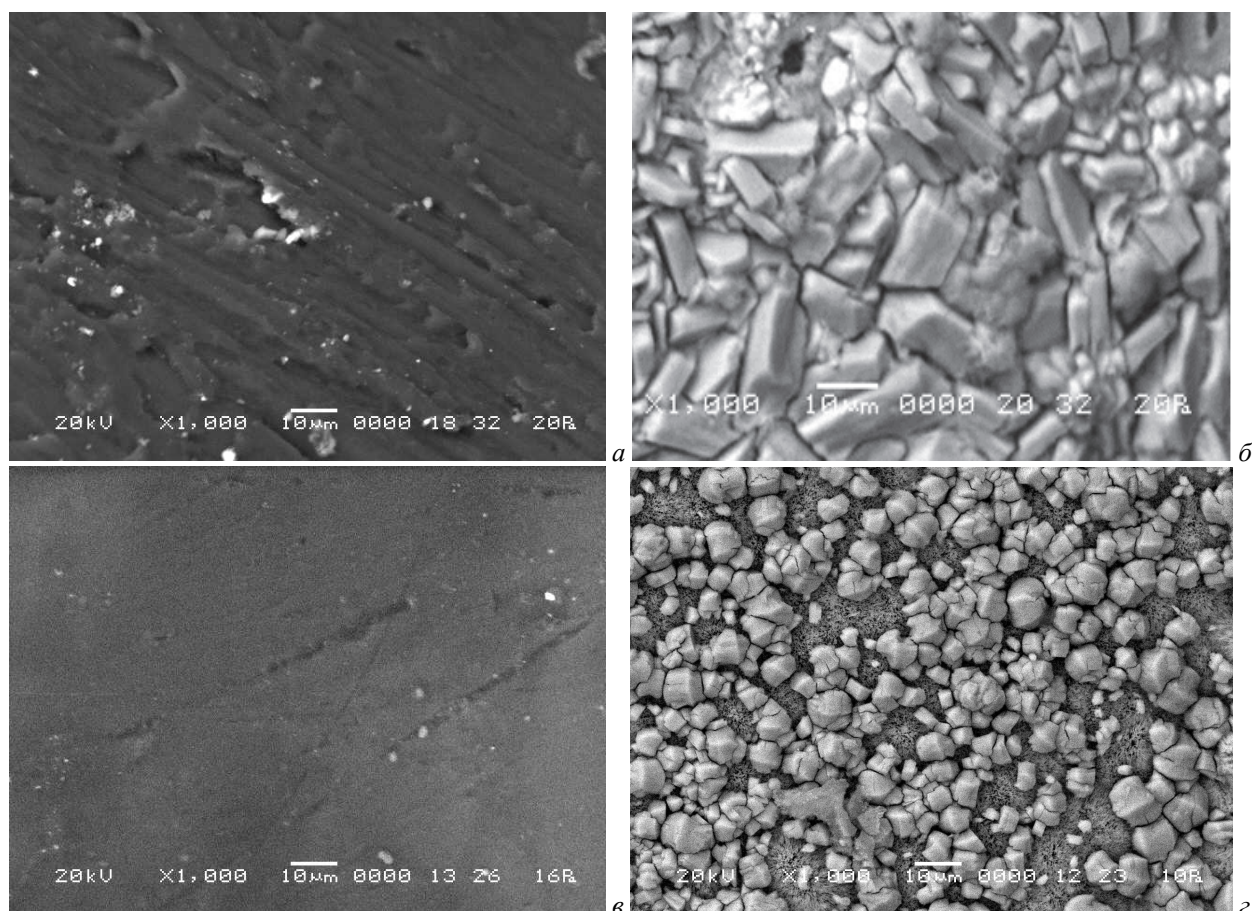


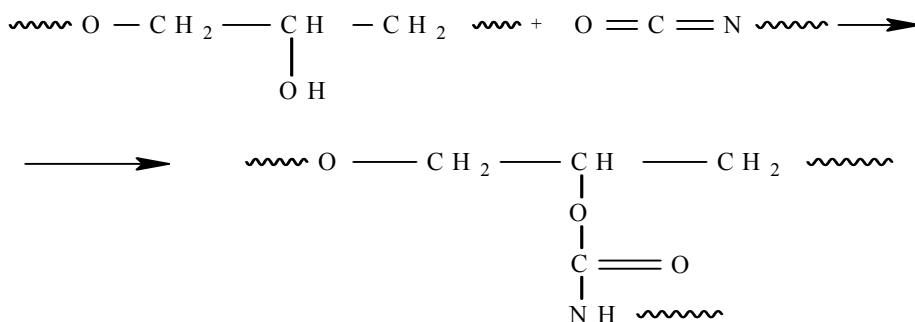
Рисунок 2 – Электронно-микроскопические изображения меламиноалкидного покрытия: а, в – внешняя сторона покрытия; б, з – внутренняя сторона покрытия; а, б – покрытие из немодифицированного лака МЛ-0136; в, з – покрытие из МЛ-0136, модифицированного 1 мас.% ОМИГФ, нанесенного на олигомерный подслоя

водной среды на образцы. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что ионы металла, которые мигрируют с подложки в полимерный слой, являются центрами роста подпленочной коррозии. Использование имидосодержащего олигомера, имеющего в своем строении имидные фрагменты, функциональные группы, а также двойные связи в малеинимидных циклах, обеспечивающие улучшение адгезионных характеристик покрытия, замедляет процесс коррозии.

Таким образом, введение в меламиналкидный лак 0,5–5 мас.% имидсодержащих реакционноспособных олигомеров различного химического строения позволяет варьировать свойства покрытий путем изменения количественного и качественного состава композиций за счет формирования дополнительной сетчатой структуры, увеличивая твердость покрытий в 2 раза, прочность при ударе от 40 до 60–85 кгс·см и сохраняя их хорошую адгезию к субстратам и эластичность.

Эффективность процесса модифицирования меламиналкидных смол добавками олигоимидов, а также степень улучшения их эксплуатационных свойств увеличивается при переходе от олигоимидов, содержащих только концевые малеинимидные группы, к олигоимидам с малеинимидными группами в олигомерной цепи.

Установлено, что введение ОМИГФ в меламина-



В случаях, когда формирование покрытий происходит в естественных условиях (без подвода тепла), процесс образования сетчатого полимера осложняется тем, что реакционная система может перейти в стеклообразное состояние, вследствие чего реакция отверждения практически прекращается. Таким образом, низкотемпературное отверждение эпоксиаминных композиций не позволяет получать покрытия с высокими эксплуатационными характеристиками. Другим существенным недостатком такого отверждения является его продолжительность. Поэтому формирование покрытий проводили не только в естественных условиях, но и при повышенной температуре. Для этого были выбраны два температурных режима: 7 суток без подвода тепла (температурный режим I) и 2 часа при 100 °С (температурный режим II).

Для нахождения оптимального соотношения эпоксидный олигомер-модификатор был проведен комплекс физико-механических испытаний покрытий с различным содержанием модификатора. Ре-

ноалкидную смолу и формирование из него на субстрате олигомерного грунтовочного подслоя оказывает положительное влияние на структуру покрытия и ингибирующее действие на процесс подпленочной коррозии субстрата, повышает защитное действие антикоррозионного покрытия из модифицированной алкидной смолы почти в 3 раза.

В данной работе представлены также результаты химической модификации эпоксидной смолы алифатическим полиизоцианатом. Защитные покрытия металлов на основе эпоксидных смол обладают рядом превосходных эксплуатационных свойств: малой усадкой при отверждении, высокой химической стойкостью, твердостью, достаточно неплохой прочностью при ударе, адгезией к полярным поверхностям. Однако они имеют и недостатки: низкую прочность при изгибе, недостаточную для ряда областей применения, прочность при ударе и стойкость к истиранию из-за слишком жесткой структуры. Этих недостатков лишены полиуретановые покрытия. Поэтому мы провели модификацию эпоксидной смолы соединениями, содержащими изоцианатные фрагменты.

В эпоксиизоцианатных системах без катализатора основной реакцией при температуре не более 60 °С является реакция уретанообразования за счет взаимодействия изоцианатных и вторичных гидроксильных групп эпоксиолигомеров:

результаты испытаний приведены в табл. 3.

Как видно, прочность при изгибе достигает максимального значения уже при содержании модификатора 2–3%. Ударная прочность также увеличивается при увеличении содержания модификатора в композиции в выбранном интервале концентраций модификатора. При этом твердость покрытия сохранялась на приемлемом уровне для применяемых в условиях эксплуатации лаковых покрытий.

Физико-механические свойства покрытий, сформированных при разных температурных режимах отверждения, существенно различаются. Повышение температуры отверждения влияет на характер концентрационных зависимостей физико-механических характеристик покрытий во всем изученном интервале соотношений компонентов. Так, покрытия, содержащие одинаковое количество модификатора и отвержденные при повышенной температуре, обладают большей относительной твердостью, ударной прочностью и меньшей эластичностью, чем покрытия, сформированные без подвода тепла. Та-

Таблица 3 – Физико-механические свойства покрытий на основе эпоксидной смолы, модифицированной полиизоцианатом

Температурный режим	Содержание модификатора, %	Твердость, отн. ед.	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см
I режим отверждения	0,0	0,95	20	30
	1,0	0,74	12	30
	2,0	0,59	3	35
	3,0	0,49	1	45
	4,0	0,42	1	50
	5,0	0,37	1	50
II режим Отверждения	0,0	0,96	15	35
	1,0	0,89	3	45
	2,0	0,72	1	50
	3,0	0,60	1	50
	4,0	0,52	1	50
	5,0	0,48	1	50

кие изменения в характере зависимостей физико-механических свойств композитов можно объяснить значительным изменением уровня молекулярной подвижности и плотности упаковки при переходе к более «жестким» условиям отверждения. Однако повышение температуры отверждения не меняет общего характера проявления модифицирующего эффекта, а определяет только его величину.

Согласно адсорбционной теории, адгезионная прочность полимерных покрытий обусловлена образованием физических и химических связей между макромолекулами и активными центрами твердой поверхности. Наблюдаемое увеличение адгезионной прочности в разработанных нами композициях пленкообразователя, по-видимому, связано с повышением гибкости формирующейся полимерной сетки, что способствует более благоприятному расположению полимерных цепей относительно адгезионно-активных центров подложки. Также необходимо учитывать вклад в повышение адгезионной прочности уретановых групп, способных образовывать с металлической поверхностью связи координационного типа. На прочность сцепления пленки с металлом оказывают влияние внутренние напряжения, возникающие в процессе формирования покрытий и обусловленные возникновением локальных связей между структурными элементами и адсорбционным взаимодействием пленкообразующего с поверхностью подложки. При введении модификатора значительно облегчается протекание релаксационных процессов в формируемой сетке в результате снижения плотности полимерной сшивки из-за боковых гибких уретановых ответвлений.

Увеличение содержания модификатора в эпоксидной смоле приводит к повышению ударной прочности покрытий. Такой эффект, вероятно, связан с увеличением уровня молекулярной подвижности за счет введения гибких уретановых звеньев в пространственную структуру полимерной матрицы, что способствует диссипации подводимой механической энергии удара [3].

Необходимо отметить, что содержание модификатора в эпоксидной смоле свыше 5 мас.% приводило к заметному газовыделению в смеси, и, как следствие, к дефектности полученной пленки. Так-

же было обнаружено, что увеличение содержания полиизоцианата более 5 мас.% вызывает значительное ухудшение защитных характеристик покрытия вследствие их высокого водопоглощения, что можно объяснить повышенной пористостью и меньшей плотностью защитной пленки, вероятно за счет значительного пластифицирующего эффекта модификатора.

В связи с тем, что стальные конструкции и устройства эксплуатируются не только внутри помещений, но и во внешней, зачастую агрессивной действующей на поверхность металла воды, представлялось целесообразным оценить водопоглощение защитных слоев формируемых покрытий из разработанных пленкообразующих эпоксидиановых композиций. Водопоглощение определяли путем оценки сорбционной способности лакового покрытия по отношению к воде. Результаты исследования представлены на рис. 3. Видно, что водопоглощение модифицированных покрытий заметно ниже, чем немодифицированных (на 20–25%). Это объясняется созданием дополнительных поперечных связей в пространственной сетке покрытий за счет взаимодействия изоцианатных групп со вторичными гидроксильными группами эпоксидного олигомера.

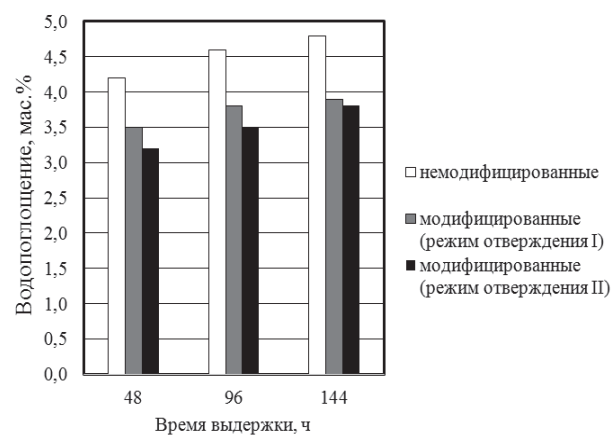


Рисунок 3 – Водопоглощение модифицированных эпоксидиановых покрытий

Известно [9], что эпоксидные пленкообразующие обладают высокой химической стойкостью к действию концентрированных кислот и щелочей и широко применяются в химической промышленности, в связи с этим было целесообразно изучить влияние модификатора на химическую стойкость полученных покрытий. Изучение влияния модификатора на защитные свойства покрытий осуществлялось на образцах, сформированных при различных температурных режимах. Относительную оценку защитных характеристик проводили по методике [10]. Результаты исследований химической стойкости покрытий приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Химическая стойкость покрытий (время экспозиции 1 месяц)

Содержание модификатора, %	Относительная оценка, %				
	H <sub>2</sub> O	3% NaCl	10% NaOH	25% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Нефрас
0	60	40	50	20	100
3 (I режим сушки)	70	69	67	50	100
3 (II режим сушки)	82	71	70	52	100

Как видно, полученные композиты обладают улучшенными защитными свойствами по отношению к воде, 3% NaCl, 10% NaOH, 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Такие покрытия могут быть рекомендованы для применения в химической промышленности для защиты от коррозии резервуаров, реакторов, трубопроводов, работающих при непосредственном контакте с агрессивными средами. Следует отметить, что количественные испытания при содержании модификатора более 5 мас.% полиизоцианата в эпоксидиановых композициях, не проводились, поскольку пленки получались дефектными с большим количеством пор из-за газовыделения, однако визуально была замечена склонность пленок к помутнению, что может свидетельствовать о значительном увеличении водопоглощения с увеличением содержания модификатора в составе пленкообразующей композиции.

По данным термического анализа покрытия из эпоксиуретанового олигомера обладают повышенной термостойкостью. Свидетельством же усиления «сшивки» в системе эпоксиуретанового олигомера в процессе формирования покрытий, сопровождающегося увеличением термостойкости, являются улучшение физико-механических свойств полимерного эпоксиуретанового слоя, повышение водостойкости при комнатных и повышенных температурах, устойчивости к действию агрессивных сред по сравнению с покрытиями, полученными на основе немодифицированных образцов эпоксидного олигомера.

Таким образом, синтезированные пленкообразователи на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и полиизоцианата марки 2К100, отвержденные полиэти-

ленполиамином, позволяют получать защитные покрытия с улучшенной адгезией, повышенной прочностью при изгибе и ударе, пониженным водопоглощением, повышенной термо- и химстойкостью.

## Заключение

Результаты изучения химической модификации широко применяемых промышленно производимых меламиналкидных и эпоксидных олигомеров поликонденсационного типа имидосодержащими реагентами и полиизоцианатами, соответственно, не только позволяют расширить ассортимент пленкообразователей для лакокрасочных материалов с улучшенными свойствами, но и свидетельствуют о больших возможностях целенаправленного регулирования заданных эксплуатационных характеристик защитных покрытий различного функционального назначения на их основе.

## Обозначения

БМИ – бисмалеинимид; МФС – меламиналформальдегидная смола, МЛ-0136 – меламиналкидный лак; ЭД-20 – эпоксидиановая смола; МФО – меламиналформальдегидный олигомер; ЛКМ – лакокрасочный материал; ДМФА – диметилформамид; ОМИГФ – олигомалеимидогидроксифенилен; ОИ – олигоимид на основе бензальамина и м-фениленбис-малеинимида; ПМИА – полималеимидамин.

## Литература

1. Соломон, Д.Г. Химия органических пленкообразователей / Д.Г. Соломон. – М.: Химия, 1971. – 320 с.
2. Зорина, Л.А. Взаимодействие карбоксил- и гидроксилсодержащих пленкообразователей с меламиналформальдегидными олигомерами / Л.А. Зорина, Р.М. Лившиц // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1981. – № 2. – С. 14–15.
3. Мюллер, Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот. – М.: Пейнт-Медиа, 2007. – 234 с.
4. Добровинский, Л.А. Производство алкидных лаков. Настоящее и будущее / Л.А. Добровинский, И.В. Руцкий // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – № 5. – С. 3–4.
5. Gan, S.-N. FTIR studies of the curing reactions of palm oil alkyd-melamine enamels / S.-N. Gan, B.-Y. Tan // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – Vol. 80, No. 12. – P. 2309–2315.
6. Radicevic, R.Z. The effects of alkyd / melamine resin ratio and curing temperature on the properties of the coating / R.Z. Radicevic, J.K. Budinski-Simendic // J. Serb. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 70, No. 4. – P. 593–599.
7. Прокопчук Н.Р. Химия и технология пленкообразующих веществ / Н.Р. Прокопчук, Э.Т. Крутько – Минск: БГТУ, 2004. – 423 с.
8. Электроизоляционный лак для эмалирования проводов. Патент 2111994 РФ, C09D5/25. Федосеев М.С. [и др.] // Ин-т техн. химии Урал. РАН; заявл. 26.12.95; опубл. 27.05.98
9. Жарин, Д.Е. Влияние полиизоцианата на физико-механические свойства эпоксидных композитов // Пластические массы, 2002. – № 7. – С. 38–41.
10. Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина – М.: Химия, 1977 – С. 240.

Krutko E.T., Prolopchuk N.R.

**Melaminealkide and epoxy resins chemical modification.**

The paper presents the results of chemical modification melaminealkide and epoxy resins – the most important binders in industrial paint and varnish materials applied to create protective corrosion coatings. Melaminealkide lacquer ML-0136 modified by imidocontaining oligomers. Due to the interaction of functional groups of the filmformer with modifiers are received coverage with a more refined spatial structure and improved performance properties: enhanced hardness more than 2 times, impact strength 1.5–2.0 times; the increase in adhesion from 1 to 0 points by the method of lattice cuts. The creation of the primer sublayer of imidocontaining oligomers inhibited underfilm corrosion, increasing the protective action of the coating in almost three times. Protective coating based on epoxy resin ED-20, modified aliphatic polyisocyanate 2K 100 cured with polyethylene polyamine, characterized by the reduced brittleness, the maximum possible Flexural strength, greater in 1.5–1.7 times the impact strength, elevated thermal and chemical resistance, low water absorption. This improvement in coating properties due to the formation of a more dense, but elastic spatial grid due to the introduction of flexible urethane in units to facilitate relaxation processes and the dissipation of mechanical energy input.

**Keywords:** melaminealkide resin, imidocontaining oligomers, epoxy resin, polyisocyanate, underfilm corrosion, adhesion strength, impact strength, Flexural strength, water absorption, thermal and chemical resistance.

*Поступила в редакцию 27.01.2017.*

© Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук, 2017.